(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 12 월 31 일 (31.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/208955 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 20/04 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005518

(22) 국제출원일: 2014 년 6 월 23 일 (23.06.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0075909 2013 년 6 월 28 일 (28.06.2013) KR

(71) 출원인: **한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEACH)** [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: **박종호 (PARK, Jong-Ho)**; 305-721 대전시 유성구 가정로 63 럭키하나아파트 110-508, Daejeon (KR). **정태성 (JUNG, Taesung)**; 305-791 대전시 서구 청사로 70 누리아파트 109-1101, Daejeon (KR). **범희태 (BEUM, Hee-Tae)**; 305-745 대전시 유성구 배울2로 42 신동아파밀리에아파트 503-1301, Daejeon (KR). **박종기 (PARK, Jong-Kee)**; 305-769 대전시 유성구 노은동로 219 열매마을 3 단지 308-504, Daejeon (KR). **한상섭 (HAN, Sang-Sup)**; 305-773 대전시 유성구 지족로 362 반석마을 3 단지 호반베르디움아파트 309-402, Daejeon (KR). **조동우 (CHO, Dong Woo)**; 305-343 대전시 유성구 가정로 152 기숙사 314 호 (한국에너지기술연구소), Daejeon (KR).

(74) 대리인: **이처영 (LEE, Cheo Young)** 등; 135-748 서울시 강남구 테헤란로 123 (여삼빌딩 11 층), Seoul (KR).

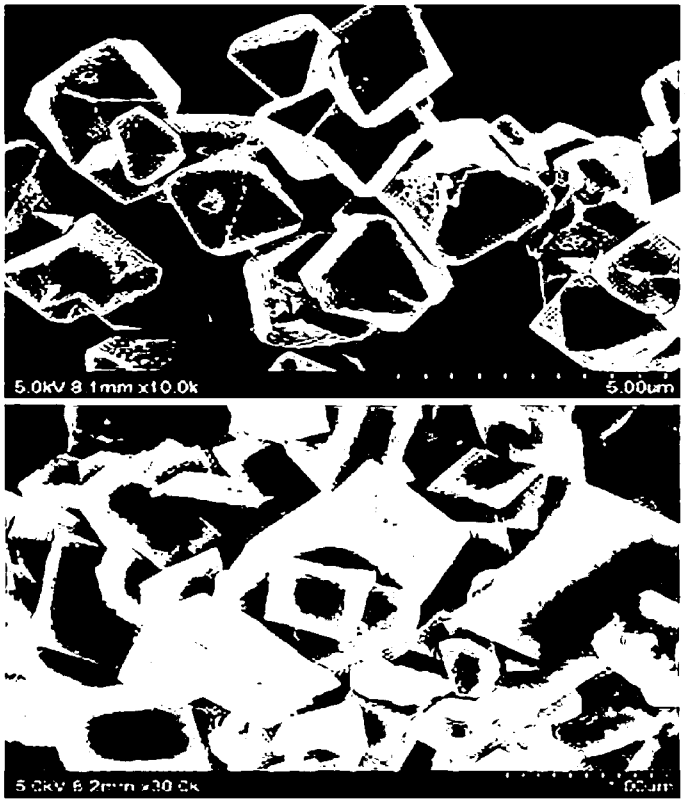
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: OXYGEN-SELECTIVE ABSORBENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭** : 산소 선택성 흡착제 및 이의 제조방법



(57) **Abstract**: The present invention relates to an oxygen-selective absorbent capable of producing high purity oxygen by absorbing oxygen from the air at a high absorption rate, and a manufacturing method, and provides an oxygen-selective absorbent and a manufacturing method, wherein the oxygen desorption rate is improved and the utilization of barium is increased by adding calcium (Ca) to barium, which is an active element for oxygen absorption.

(57) **요약서**: 본 발명은 공기로부터 산소를 빠른 흡착 속도로 흡착시켜 고순도 산소를 생산 할 수 있는 산소 선택성 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 산소흡착 활성원소인 바륨에 Ca을 첨가함으로써, 산소의 탈착속도를 개선하고, 바륨의 활용도를 증가시키는 산소 선택성 흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

WO 2014/208955 A1

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 산소 선택성 흡착제 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 공기로부터 산소를 빠른 흡착 속도로 흡착시켜 고순도 산소를 생산할 수 있는 산소 선택성 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Ba계 입자를 포함하는 흡착제의 결정을 형성하고, 이를 고온 소성하여 제조된 산소선택성 흡착제 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 이산화탄소의 배출 저감을 위해서는 이산화탄소가 발생하는 발생원으로부터 이산화탄소를 회수하여 지중 저장하는 방법 (CCS, carbon dioxide capture & storage)이 가장 손쉽고 빠른 방안이라고 보고 있다. CCS 기술은 이산화탄소 회수, 이송 및 저장으로 대별될 수 있으며, 그 중 이산화탄소 회수비용이 CCS 전체 비용 중 75%를 차지하고 있다. 따라서, 비용 효과적인 CCS 기술의 전개를 위해서는 이산화탄소 회수비용의 절감이 절실히 요구된다.

[4] 발전분야에서 발생하는 이산화탄소를 비용 대비 효과적으로 저감하기 위해 연소 후처리 기술, 연소 전처리 기술 등이 연구되고 있으며, 순산소 연소 및 고효율 발전기술의 하나인 IGCC(integrated gasfication combined cycle)도 하나의 대안으로 많은 연구가 진행되고 있으나, 순산소 연소 및 IGCC 발전의 경우 고농도 산소의 공급이 필요한데, 현재 산소를 생산, 공급하기 위한, 심냉분리공정을 이용한 산소분리는 발전 전력의 17%가 소비되어, 약 9% 정도의 발전효율이 저하되므로, 저가 및 고효율의 산소분리 공정 개발 없이는 순산소 연소를 이용한 이산화탄소 회수공정의 경제성을 확보하기 힘들다.

[5] 산소분리를 위하여, 흡착분리기술은 현재 공기 중의 질소를 선택적으로 흡착하는 흡착제를 채택하고 있다. 기존의 흡착분리기술은 한국공개특허공보 1998-070453, 미국등록특허공보 2,944,627호 등에 개시되어 있는 고압에서 공기 중 질소를 흡착하고 저압에서 탈착하는 공정을 이용하는 압력변동흡착공정(PSA, pressure swing adsorption), 한국공개특허공보 2010-0066744 등에 개시되어 있는 상압에서 질소를 흡착하고 진공으로 탈착하는 공정 (VSA, vacuum swing adsorption) 혹은 일본공개특허공보 평5-184851호, 미국특허공보 4,781,735호, 미국특허공보 5,015,271호 등에 개시되어 있는 PSA와 VSA를 결합한 VPSA 공정이 사용되고 있으나, 진공펌프 혹은 압축기의 대용량화가 힘들어 대용량의 흡착분리공정이 상업화 되지 못하는 단점이 있다. 그리고, 공기 중의 80%에 달하는 질소를 선택적으로 흡착하기 때문에 단위 산소 생산량당 필요한 흡착제의 양이 증가되어, 요구되는 흡착탑의 크기가 커지는 문제점이 있다.

[6] 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 산소선택성 흡착제를 이용하면 공기 중 질소 및 산소의 비율은 80%/20%이므로 질소선택성 흡착제를 이용하는 것보다 같은 양의 산소를 생산하기 위해 1/4정도의 흡착제만 있으면 가능하므로 장치의 소형화를 꾀할 수 있고 대용량 흡착분리 기술의 적용이 용이해진다.

[7] 산화바륨은 산소와 반응하여 하기 [화학식 1]에 나타난 산화반응을 거치면서 과산화바륨으로 전환이 되고 이 과정 중에서 산소를 흡착하고 산소가 없는 분위기에서는 환원반응을 통하여 산소를 배출하는 물질로서 잘 알려져 있으며, 산화바륨의 이러한 특성으로 인해 20세기 초에는 산소를 제조하는 공정에 사용되기도 하였다.

[8] 화학식 1

[9] $BaO + ½ O_2 = 2BaO_2$

[10] 상기 반응식에서 나타난 것과 같이 등온 조건에서 산소의 분압이 상승하면 산소를 흡착(흡수, 반응)하였다가, 산소의 분압이 감소하게 되면 산소를 탈착(탈거, 분리, 해리, 분해)하게 된다. 이를 Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA)에 적용하여 평형산소분압 이상의 고압에서 공기 중의 산소를 선택적으로 분리하고, 평형 산소분압 이하의 진공에서 산소를 탈거하여 산소를 회수하게 된다.

[11] 한국등록특허 1189593호에는 산소 선택성 흡착제로 $BaMg(CO_3)_2$를 개시하고 있으나, 이는 공기 중의 산소를 빠른 속도로 흡착시키고, 높은 열적 안정성을 보여주나, Ba 몰(그램) 수 대비 흡착하는 산소의 흡착량에 대한 개선이 필요하다.

[12] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, BaMg계 산화물 흡착제에서 Mg 대신 Ca을 첨가제로 혼합하여 탈착속도를 개선하고, Ba의 사용량을 비교적 감소시킬 수 있는 금속 산화물 흡착제을 제조할 수 있다는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[13]

[14] 발명의 요약

[15] 본 발명의 목적은 종래의 Ba/Mg계 산화물을 이용한 산소 선택성 흡착제보다 탈착속도를 개선하고, 동일한 Ba의 몰수에 대하여 흡착하는 산소의 몰수를 증가시키고, 우수한 산소 흡착능을 나타내는 산소 선택성 흡착제 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[16] 본 발명자들은 산소 선택성 흡착제에 대해 예의 연구를 거듭한 결과, 기존 Mg 대신 첨가제로서 Mg 보다 무거운 원소를 이용하여, 흡착제를 제조하면, 흡탈착속도 또는 Ba 몰 당 산소 흡착량의 개선할 수 있다는 것을 인지하게 되어 본 발명인 산소선택성 흡착제를 완성하기에 이르렀다.

[17] Mg를 대체하는 원소로는 Ca을 첨가하여 탈착속도 또는 Ba 몰 당 산소 흡착량의 개선이 가능하다. 이때 첨가제는 Ba과 새로운 이중(double) 탄산염 결정을 형성할 수 있거나, $BaCO_3$의 내외부에 포함되거나 미시 수준에서 균일하게 혼합될 수도 있다.

[18] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자를 포함하는 산소 선택성흡착제를 제공한다.

[19] 상기 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$ 의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자는 전이 산소 분압이 100~150 mmHg이며, 또한, 상기 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자는 산소흡착능이 산소 1기압 에서 2.8~3.2 mmmol O_2/g-Ba 이다.

[20] 본 발명의 다른 일례로, 본 발명은 바륨 함유 화합물과 Ca 전구체를 반응시키는 반응 단계; 상기 반응 단계의 생성물을 건조하고 소성하는 단계를 포함하는 Ba 및 Ca를 포함하는 산화물 및 과산화물 계열의 산소 선택성 흡착제의 제조방법을 제공한다.

[21] 상기 바륨 함유 화합물은 $BaCO_3$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(OH)_2$, BaC_2O_4 중에서 어느 하나가 선택되고, 상기 탄산염은 Na_2CO_3, $NaHCO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 등 일 수 있다.

[22] 상기 이종 금속전구체는 $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, CaC_2O_4, $Ca(CH_3COOO)_2$ 중에서 어느 하나가 선택되며, Ba 과 Ca 의 몰비는 9:1~1:9, 바람직하게는 9:1~5:5 이다.

[23]

도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명의 주사 전자현미경 분석결과로서, (상) 첨가제 Mg 혼합시, (하) Ca 혼합 시의 결과이다.

[25] 도 2는 본 발명의 첨가제가 포함된 Ba계 흡착제의 700℃에서 등온 산소 흡착평형 곡선이다.

[26] 도 3은 본 발명인 첨가제로 Ca, Mg를 사용한 Ba계 흡착제의 700℃에서의 흡탈착 속도이다.

[27]

[28] 발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현예

[29] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[30] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[31] 또한, 본 발명에서 산소흡착 시에 “평형”, “equilibrium” 대신 “전이”, “transition”의 용어로 사용하며, “금속전구체”는 본 발명에서 첨가되는 이종 금속의 전구체 형태를 포함하고, 더불어 첨가되는 이종 금속이 포함되어 있는

화합물도 함께 지칭한다.

[32] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 의한 구성 및 작용효과를 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

[33] 본 발명은 바륨 함유 화합물과 Ca 전구체를 반응시키는 반응 단계; 상기 반응 단계의 생성물을 건조하고 소성하는 단계를 포함하여 Ba 및 Ca를 포함하는 산화물 및 과산화물 계열의 산소 선택성 흡착제를 제조한다.

[34] 바륨 함유 화합물과 탄산염을 증류수에 혼합한 후에, 상온에서 용해가 용이하도록 초음파 분산기와 교반기를 이용하여 분산시켜서 제1 혼합용액을 제조하고, Ca 전구체와 증류수를 혼합하여 제2 혼합용액을 제조한다. 상기 제2 혼합용액을 서서히 제1 혼합용액으로 주입시키고 교반하면서 반응시키고, 그 후에 상기 반응 단계의 생성물을 건조하고 소성하여, Ba 및 Ca를 포함하는 산화물 및 과산화물 계열의 산소 선택성 흡착제를 제조한다.

[35] 상기 바륨 함유 화합물은 $BaCO_3$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(OH)_2$, BaC_2O_4 등에서 선택되고, 상기 탄산염은 Na_2CO_3, $NaHCO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 등으로부터 선택될 수 있다.

[36] 상기 Ca 전구체는 $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, CaC_2O_4, $Ca(CH_3COOO)_2$ 일 수 있으며, Ba 과 Ca의 몰비는 9:1~1:9가 바람직하며, 9:1 ~ 5:5가 더욱 바람직하다. Ba 대비 Ca의 몰수가 높을 경우 탈착속도 및 Ba의 활용도가 향상되는 장점이 있지만, 산소 흡착량이 감소할 수 있으므로 상기 한정 범위가 유리하다.

[37] 본 발명의 다른 일례는, 상기 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$ 의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자를 포함하는 산소 선택성 흡착제로서, 도 1의 (상)과 (하)를 비교해보면 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$ 의 외부에 $CaCO_3$가 부착된 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[38] 또한, 도 2에서 보여주는 흡착등온선으로부터 상기 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$ 의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자는 전이 산소 분압은 $BaMg(CO_3)_2$ 입자에 대한 결과와 유사하나, 산소흡착능력은 약 8% 정도 증가한 것을 알 수 있다.

[39]

[40] 실시예

[41] 실시예 - $BaCa(CO_3)_2$의 제조

[42] $BaCO_3$ 분말 8 g (0.04 mole)과 Na_2CO_3 4.3 g (0.04 mole)을 증류수 200 mL에 혼합하고, 초음파 분산기와 교반기를 이용하여 상온에서 잘 용해되도록 30분간 분산시켰다. 분산된 용액을 정밀 온도제어가 가능한 교반 맨틀 위에 위치한 둥근 플라스크로 옮기고, 90℃의 온도에서 가열하며 교반하였다. 둥근 플라스크에는 응축기를 설치하여 15oC의 냉각수를 이용하여 증발한 물을 응축시켜 환류시켰다. $Ca(NO_3)_24H_2O$ 9.446 g (0.04 mole)을 증류수 100 mL에 혼합한 뒤 이를 정량 펌프를 이용하여 0.36 mL/min의 속도로 앞서 준비된 Ba이 포함된 혼합용액에 서서히 주입하였다. 주입이 완료된 후 같은 온도에서 추가적으로 4시간

동안 교반하여 반응을 완료하였다. 흰색의 현탁액을 진공여과(기공 5 ㎛)하며 약 2,000 mL의 증류수로 세척하여 잔류 이온을 제거하였다. 제조된 결정 입자는 120℃에서 하루 동안 오븐에서 건조시킨 뒤, 500℃의 공기 분위기에서 약 3시간 동안 소성하였고, 100 ㎛의 체를 이용하여 미세 분말을 제조하였다.

[43]

[44] 비교예 - $BaMg(CO_3)_2$의 제조($Mg(NO_3)_26H_2O$ 첨가 이외에는 실시예 1과 동일)

[45] $BaCO_3$ 분말 8 g (0.04 mole)과 Na_2CO_3 4.3 g (0.04 mole)을 증류수 200 mL에 혼합하고, 초음파 분산기와 교반기를 이용하여 상온에서 잘 용해되도록 30분간 분산시켰다. 분산된 용액을 정밀 온도제어가 가능한 교반 맨틀 위에 위치한 둥근 플라스크로 옮기고, 90℃의 온도에서 가열하며 교반하였다. 둥근 플라스크에는 응축기를 설치하여 15℃의 냉각수를 이용하여 증발한 물을 응축시켜 환류시켰다. $Mg(NO_3)_26H_2O$ 10.39 g (0.04 mole)을 증류수 100 mL에 혼합한 뒤 이를 정량 펌프를 이용하여 0.36 mL/min의 속도로 앞서 준비된 Ba이 포함된 혼합 용액에 서서히 주입하였다. 주입이 완료된 후 같은 온도에서 추가적으로 4시간 동안 교반하여 반응을 완료하였다. 흰색의 현탁액을 진공여과(기공 5 ㎛)하며 약 2,000 mL의 증류수로 세척하여 잔류 이온을 제거하였다. 제조된 결정 입자는 120℃에서 하루 동안 오븐에서 건조시킨 뒤, 500℃의 공기 분위기에서 약 3시간 동안 소성하였고, 100 ㎛의 체를 이용하여 미세 분말을 제조하였다.

[46]

[47] 시험예 1 - 주사 전자현미경 분석

[48] Ca을 첨가할 경우 입방형의 결정이 생성되었다(실시예 1). 이는 $BaMg(CO_3)_2$와 크게 다른 형태의 결정이다(비교예 1). XRD 데이터에서 확인된 $BaCO_3$는 보통 침상형의 결정을 갖는 것으로 보고되며 이러한 침상형 결정이 나타나지 않고 XRD로만 확인되는 것은 $BaCO_3$ 결정이 $CaCO_3$과 균일하게 혼합되어 있음을 나타낸다.

[49]

[50] 시험예 2 - 등온 흡착평형 곡선의 측정

[51] 산소 선택성 흡착제의 등온 흡착평형 데이터를 구하기 위해, 본 연구에서는 진공 중량법을 이용하였다. 탄산염 전구체를 펠렛 형태로 제조한 뒤, 고온에서 열분해를 통해 소성시켜 산화물 형태로 제조하였다. 열 중량분석기 챔버가 진공 조건에서 온도가 일정하게 유지되면, 별도로 장착된 압력계를 모니터링하면서 산소를 서서히 주입하였다. 흡착하고자 하는 산소 압력이 되면, 산소의 주입을 멈추고 1시간 동안 유지하여 흡착제의 무게 변화를 기록하였다. 흡착이 완료되면 다음 산소 압력까지 산소를 서서히 주입시키는 방식으로 실험을 진행하였다. 한편, 진공 압력에 따라 부력효과에 의해 저울의 무게가 변화하므로 샘플이 없는 blank 실험을 동일 압력 조건에서 진행하여 그 차이만큼 보정하였다.

[52]

[53] 흡착제 중의 Ba의 활용도를 기준으로 하여 Ba 1 그램 당 흡착되는 산소의 몰 수를 기준으로 산소 흡착량을 산소 분압에 따라 비교하였다. Ca을 혼합시(실시예 1, BaCa) Mg을 혼합시 2.85 mmol-O2/g-Ba 보다 (비교예 1) 흡착량이 3.07 mmol-O2/g-Ba으로 높아 Ba 원소의 활용도가 높은 것으로 나타났다. 이로부터 흡착제 중 Ba의 활용도를 높이려면 무거운 원소을 혼합하는 것이 유효한 것으로 확인되었다.

[54]

[55] 시험예 3 - 흡착 탈착 속도

[56] 산소 흡착 속도와 탈착 속도를 상압 열 중량법을 이용하여 측정하였다. 소성된 산소 흡착제를 이용하여, 산소 흡착은 700℃에서 90 mL/min 산소와 10 mL/min Ar을 혼합하여 주입하면서 1시간 동안 무게 변화를 측정하면서 실험하였고, 이어서 동일 온도에서 Ar을 100 mL/min으로 주입하면서 1시간 동안 무게 변화를 측정하였다. 하나의 평형 상태에서 새로운 평형상태 흡착량의 80%에 도달하는 데에 필요한 시간을 relaxation time, t_{80}, 이라고 정의할 때, Ca이 포함된 흡착제(실시예 1, BaCa)의 흡착시간은 61초가 소요되었고, 탈착의 경우 85초 정도 소요되는 것으로 나타났다. 이는 비교예 1의(BaMg)의 경우의 흡착시간 38초 보다 낮지만 탈착속도 130 초보다 개선되어 90초 이내의 시간에서 모두 흡탈착이 되므로 흡탈착이 2개의 탑에서 교대로 운전되는 연속공정에서 유리하다.

[57]

[58] 표 1

[Table 1]

흡탈착 속도의 비교

흡착제 원료	피드의 원소비	흡착속도(초)	탈착속도(초)
$BaMg(CO_3)_2$ 비교예 1	Ba:Mg=1:1	38	130
$BaCa(CO_3)_2$ 실시예 1	Ba:Ca=1:1	61	85

[59]

[60] 이상의 실시예에서 첨가제를 이용하여 Ba 그램 또는 몰 수당 산소의 흡착량을 상승시킬 수 있고, 탈착 속도를 향상시킬 수 있다.

[61]

[62] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[63]

산업상 이용가능성

[64] 본 발명은 산소흡착활성원소인 바륨에 Ca을 첨가함으로써, 산소의 탈착속도를 개선하고, 바륨의 활용도를 증가시키는 산소 선택성 흡착제 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 산소 선택성 흡착제로서, $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$ 의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자를 포함하는 산소 선택성 흡착제.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$ 의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자는 Ba 과 Ca 의 몰비가 9:1~5:5 인 산소 선택성 흡착제.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$ 의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자는 전이 산소 분압이 100~150 mmHg인 산소 선택성 흡착제.

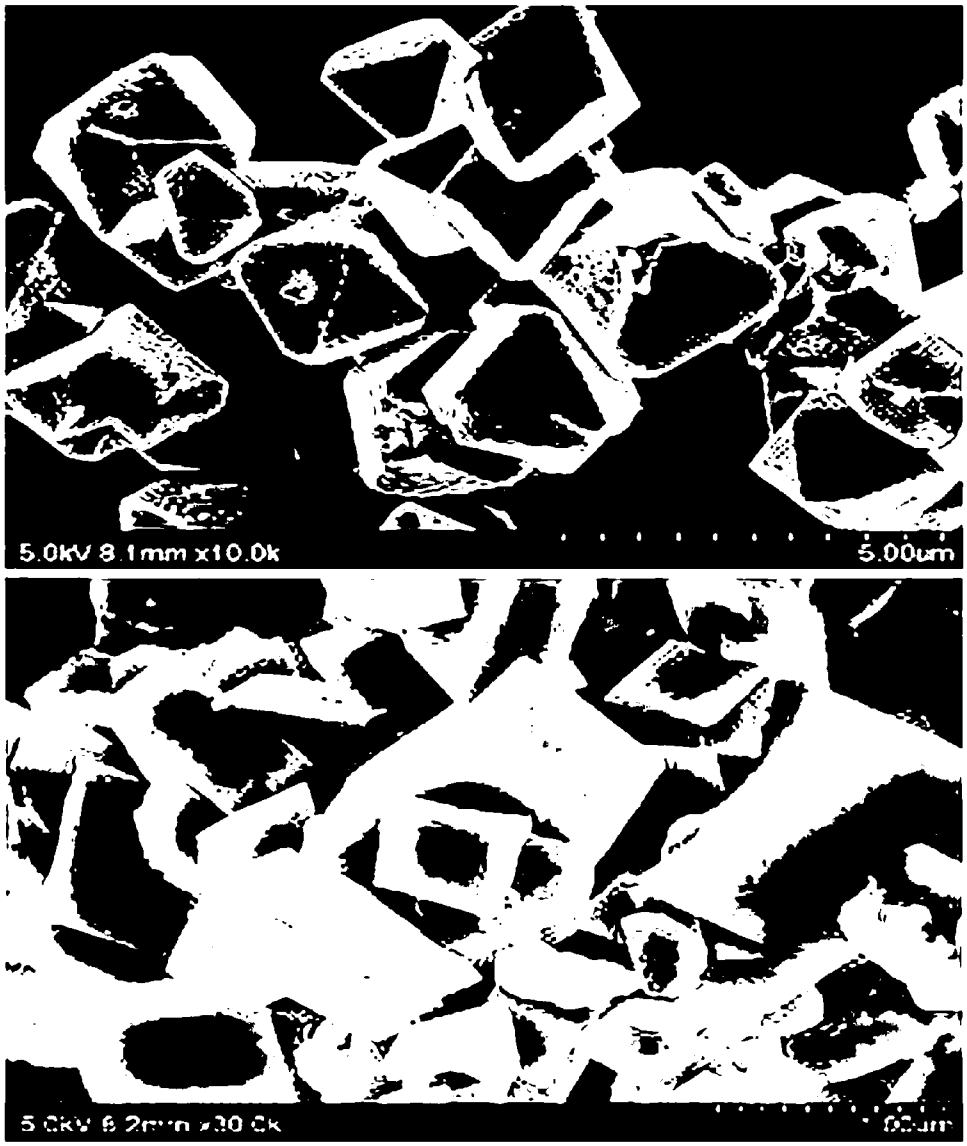
[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 $BaCa(CO_3)_2$ 입자 또는 $BaCa(CO_3)_2$ 의 내외부에 $CaCO_3$가 포함되거나 부착된 입자는 산소흡착능이 산소 1기압 에서 2.8~3.2 mmmol O_2/g-Ba 인 산소 선택성 흡착제.

[청구항 5] 바륨 함유 화합물과 Ca 전구체를 반응시키는 반응 단계;
상기 반응 단계의 생성물을 건조하고 소성하는 단계를 포함하는 Ba 및 Ca를 포함하는 산화물 및 과산화물 계열의 산소 선택성 흡착제의 제조방법.

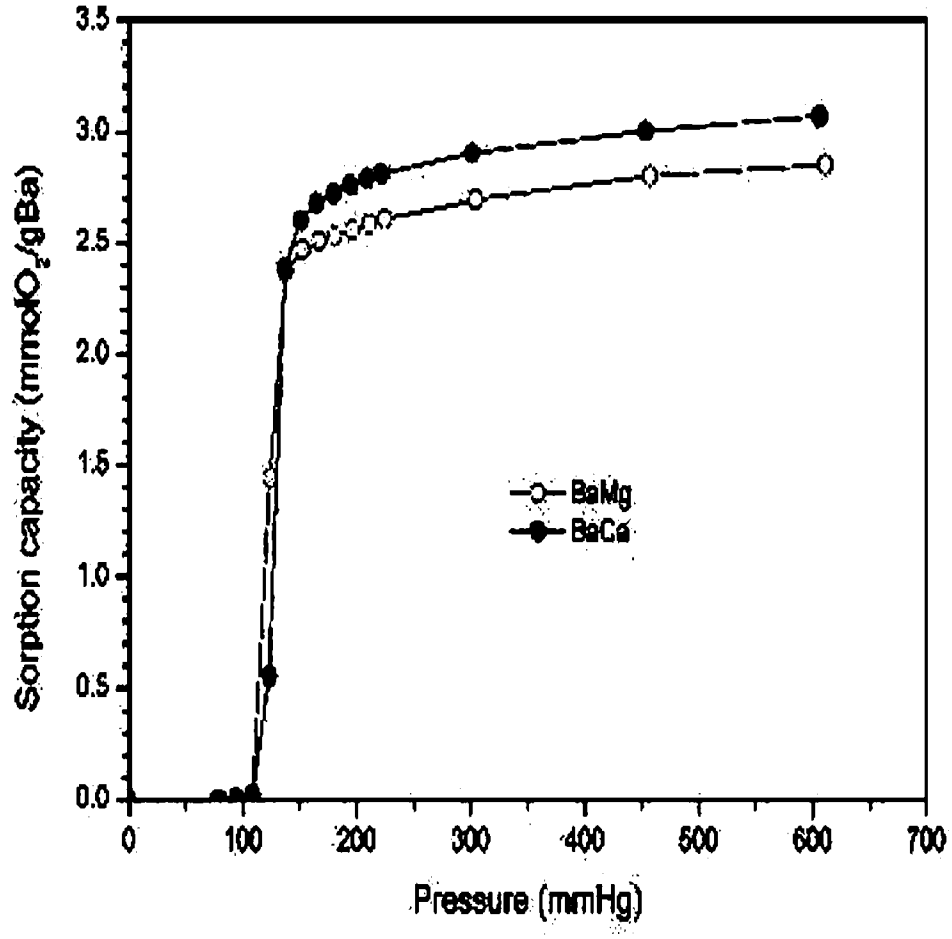
[청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 바륨 함유 화합물은 $BaCO_3$, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(OH)_2$, BaC_2O_4 중에서 어느 하나가 선택되고, 상기 탄산염은 Na_2CO_3, $NaHCO_3$, K_2CO_3, $KHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 중에서 어느 하나가 선택되는 Ba 및 Ca를 포함하는 산화물 및 과산화물 계열의 산소 선택성 흡착제의 제조방법.

[청구항 7] 제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 Ca 전구체는 $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, CaC_2O_4, $Ca(CH_3COOO)_2$ 중에서 어느 하나가 선택되며, Ba 과 Ca 의 몰비는 9:1~5:5 인 Ba 및 Ca를 포함하는 산화물 및 과산화물 계열의 산소 선택성 흡착제의 제조방법.

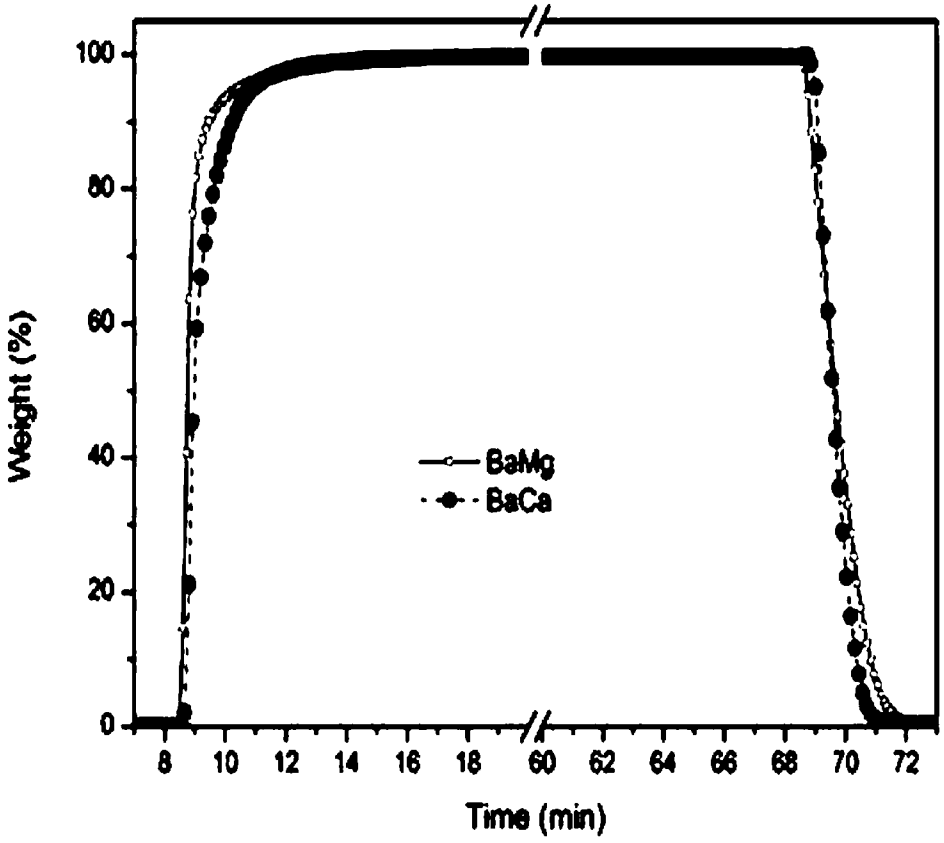
[Fig. 1]



[Fig. 2]


Sorption capacity (mmolO_2/g Ba)
Pressure (mmHg)
BaMg
BaCa
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
0
100
200
300
400
500
600
700

[Fig. 3]


Weight (%)
Time (min)
BaMg
BaCa
0
20
40
60
80
100
8
10
12
14
16
18
60
62
64
66
68
70
72

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2014/005518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 20/04(2006.01)i, B01D 53/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 20/04; B01J 20/30; F23G 5/30; F23C 10/18; B01D 53/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: oxygen, oxygen, absorption, absorption, capture, capture, absorb*, adsorb*, sorbent*, capture, barium, barium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0099316 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 10 September 2012 See abstract; claims 1, 4; example 1	1-7
A	KR 10-2011-0054992 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 25 May 2011 See abstract; claim 1	1-7
A	KR 10-2010-0047260 A (FOSTER WHEELER ENERGY CORPORATION) 07 May 2010 See the entire document	1-7
A	US 05536302 A (GOLDEN, Timothy C. et al.) 16 July 1996 See the entire document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 JULY 2014 (29.07.2014)	**29 JULY 2014 (29.07.2014)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2014/005518

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0099316 A	10/09/2012	EP 2669003 A2	04/12/2013
		US 2013-0299737 A1	14/11/2013
		WO 2012-102554 A2	02/08/2012
		WO 2012-102554 A3	20/09/2012
KR 10-2011-0054992 A	25/05/2011	NONE	
KR 10-2010-0047260 A	07/05/2010	AU 2008-278730 A1	29/01/2009
		AU 2008-278730 B2	23/06/2011
		CN101802495 A	11/08/2010
		EP 2179219 A2	28/04/2010
		JP 2010-534310A	04/11/2010
		US 2009-0020405 A1	22/01/2009
		US 7946843 B2	24/05/2011
		WO 2009-013647 A2	29/01/2009
		WO 2009-013647 A3	25/06/2009
US 05536302 A	16/07/1996	CN1143538 A0	26/02/1997
		EP 0747118 A2	11/12/1996
		EP 0747118 B1	20/10/1999
		JP 02-75195882	18/05/1998
		JP 08-332375A	17/12/1996
		KR 10-0186680 B1	15/04/1999

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2014/005518

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 20/04(2006.01)i, B01D 53/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 20/04; B01J 20/30; F23G 5/30; F23C 10/18; B01D 53/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 산소, oxygen, 흡착, 흡수, 포획, 포착, absorb*, adsorb*, sorbent*, capture, 바륨, barium

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0099316 A (한국에너지기술연구원) 2012.09.10 요약; 청구항 1,4; 실시예 1 참조	1-7
A	KR 10-2011-0054992 A (한국에너지기술연구원) 2011.05.25 요약; 청구항 1 참조	1-7
A	KR 10-2010-0047260 A (포스터휠러에너지 코퍼레이션) 2010.05.07 문헌 전체 참조	1-7
A	US 05536302 A (GOLDEN, TIMOTHY C. 외 1명) 1996.07.16 문헌 전체 참조	1-7

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 07월 29일 (29.07.2014)	2014년 07월 29일 (29.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
박함용
전화번호 +82-42-481-8409

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/005518

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0099316 A	2012/09/10	EP 2669003 A2	2013/12/04
		US 2013-0299737 A1	2013/11/14
		WO 2012-102554 A2	2012/08/02
		WO 2012-102554 A3	2012/09/20
KR 10-2011-0054992 A	2011/05/25	없음	
KR 10-2010-0047260 A	2010/05/07	AU 2008-278730 A1	2009/01/29
		AU 2008-278730 B2	2011/06/23
		CN101802495 A	2010/08/11
		EP 2179219 A2	2010/04/28
		JP 2010-534310A	2010/11/04
		US 2009-0020405 A1	2009/01/22
		US 7946843 B2	2011/05/24
		WO 2009-013647 A2	2009/01/29
		WO 2009-013647 A3	2009/06/25
US 05536302 A	1996/07/16	CN1143538 A0	1997/02/26
		EP 0747118 A2	1996/12/11
		EP 0747118 B1	1999/10/20
		JP 02-751958B2	1998/05/18
		JP 08-332375A	1996/12/17
		KR 10-0186680 B1	1999/04/15